

一种长封固段固井用缓凝剂的制备及性能评价

左天鹏^{1,2}, 程小伟^{1,2*}, 吴昊³, 刘芃^{1,2}, 张春梅^{1,2}, 黄盛⁴

(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 四川 成都 610500; 2. 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500; 3. 中国石油西南油气田分公司勘探事业部工程技术科, 四川 成都 610000; 4. 西南石油大学 石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500)

摘要: 通过硼酸与共沉淀法制备的镁铝型层状双氢氧化物 (Mg/Al-CO₃-LDH) 进行离子交换反应合成了一种层状复合缓凝剂——硼酸根插层水滑石 (Mg/Al-BA-LDH)。采用 XRD、FTIR、SEM 对其结构进行了表征。评价了其用量对水泥浆体系综合性能的影响。结果表明, 制备的 Mg/Al-BA-LDH 结晶度较好, 在 pH=4.5 下其层间距最大, 为 0.92 nm。Mg/Al-BA-LDH 在 90~170 °C 下能有效调节水泥浆稠化时间, 其稠化曲线平稳且呈直角稠化。含 Mg/Al-BA-LDH 的水泥石 24 h 低温抗压强度大于 14 MPa, 掺量为 0.5% (以水泥质量为基准, 下同) 时, 7 d 强度可达 33.97 MPa。在不同温差条件下养护后, 顶部水泥石抗压强度正常发展, 满足长封固段固井施工要求, Mg/Al-BA-LDH 的填充效应以及晶体效应在水泥水化后期起主导作用, 促进水泥的水化, 有效缓解了因缓凝作用而导致的浆体抗压强度下降。

关键词: 长封固段; 大温差; 水滑石; 固井; 缓凝剂; 油品添加剂

中图分类号: TE256 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 03-0618-09

Preparation and performance evaluation of a kind of retarder used in long cementing interval

ZUO Tianpeng^{1,2}, CHENG Xiaowei^{1,2*}, WU Hao³, LIU Peng^{1,2},
ZHANG Chunmei^{1,2}, HUANG Sheng⁴

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China; 3. Engineering Technology Section, Exploration Division, PetroChina Southwest Oil and Gas Field Branch, Chengdu 610000, Sichuan, China; 4. School of Oil and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

Abstract: A kind of layered composite retarder, borate-intercalated hydrotalcite (Mg/Al-BA-LDH) was synthesized by ion exchange reaction between boric acid and magnesium-aluminum lamellar dihydroxide (Mg/Al-CO₃-LDH) prepared by coprecipitation method. Mg/Al-BA-LDH was characterized by XRD, FTIR and SEM and its dosage on the comprehensive performance of the cement slurry system was evaluated. The results showed that the prepared Mg/Al-BA-LDH had a good crystalline with an interlayer spacing of 0.92 nm at pH=4.5. The Mg/Al-BA-LDH retarder could effectively adjust the thickening time of cement slurry at 90~170 °C. The thickening curve was stable, indicating right-angle thickening. The compressive strength of cement stone sample containing Mg/Al-BA-LDH was greater than 14 MPa at low temperature for 24 h. The strength of the sample with a dosage of 0.5% (based on the mass of cement, the same below) reached 33.97 MPa after 7 d. After curing under different temperature difference conditions, the compressive strength of the top cement stone samples developed normally and met the construction requirements, which could be applied to long cementing and large temperature range cementing operation. The filling of Mg/Al-BA-LDH and the crystal effect played a leading role in the process of cement hydration, thus promoting cement hydration and effectively alleviating the slurry compressive strength decline caused by retarding effect.

收稿日期: 2021-07-11; 定用日期: 2021-12-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210707

基金项目: 四川省区域创新合作项目(2021YFQ0045); 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学)资助项目(PLN2020-17)

作者简介: 左天鹏(1995—), 男, 硕士生, E-mail: 1272411989@qq.com。联系人: 程小伟(1977—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: chengxw@swpu.edu.cn。

Key words: long cementing interval; large temperature difference; hydrotalcite; cementing; retarder; petroleum additives

固井作为钻井工程的最后一道工序, 完井工程的第一道工序, 是衔接钻井和采油的关键工程, 包括下套管以及注水泥部分。固井质量的好坏直接影响着油气井的产量及使用寿命^[1]。目前, 油气田勘探开发已向深井、超深井和复杂井等方向发展, 一次封固段长度达 1200~1500 m, 井底循环温度超过水泥面静止温度造成顶部与底部温差大的长封固段固井的井次越来越多, 给固井工程带来了许多困难和挑战^[2]。在固井施工中, 为了改善水泥浆的流动性、悬浮稳定性、稠化时间等性能, 需要在水泥浆体系中加入外加剂, 而缓凝剂的主要作用就是通过延长水泥水化诱导期, 降低水化速度, 从而调节水泥浆的稠化时间, 使水泥浆保持一定的流动性, 满足在井下的可泵送时间要求, 直到水泥浆泵送到需要固井的目标井段为止^[3], 以保证施工安全。为此, 研制能适用于长封固段固井的大温差缓凝剂对解决长封固段固井水泥浆超缓凝、层间封隔失效、井喷等施工问题至关重要。

目前, 广泛应用于油井水泥的缓凝剂种类繁多, 传统的油井水泥缓凝剂主要包括木质素磺酸盐类、羟基羧酸及其盐、糖类化合物、无机化合物等^[4-5]。硼酸作为无机化合物类缓凝剂的一种, 其可用于高温缓凝, 常作为复配添加剂使用, 但硼酸的加量与稠化时间不成线性关系, 灵敏度很高^[6-7]。近年来, 国内外学者对缓凝剂研究主要以聚合物类缓凝剂为主, 但其合成方式较复杂, 且结构具有多变性, 易存在加量敏感以及出现超缓凝的现象^[8-9]。因此, 目前国内的缓凝剂仍存在一定缺陷, 如高温缓凝性差

以及在长封固段的大温差环境中顶部水泥石强度发展缓慢等问题。水滑石 (LDHs) 作为一种新兴的纳米复合材料, 其独特的层状结构及其离子交换、热稳定性等特点, 在油井水泥中具有极大的应用潜力^[10-11], 尤其是利用水滑石的填充效应以及晶体效应, 对水泥浆的硬化促进作用已有不少研究, 如表 1 所示。研究结果均表明, 水滑石对水泥石的早期强度有一定的促进作用。但目前水滑石材料在油井水泥用缓凝剂中的研究应用报道较少。制备插层复合缓凝剂材料不仅可以利用水滑石材料的热稳定性、晶体效应与缓凝剂材料的缓凝效应结合为一体, 还可能实现在不同温度下缓凝剂的控制释放功能, 从而达到改善硼酸的加量与稠化时间不成线性关系以及造成的过缓凝的目的, 获得一种性能优异且能适用于大温差固井的缓凝剂^[12]。

因此, 针对目前常用缓凝剂存在的易引起油气井固井水泥浆异常胶凝、长封固段固井中顶部水泥石强度发展缓慢等问题, 本文通过共沉淀法制备的镁铝水滑石前驱体与硼酸进行离子交换反应, 合成了硼酸根插层水滑石, 并对合成产物进行结构表征以及性能评价, 使其在参与油井水泥水化过程中通过离子交换反应释放硼酸, 并在不同的温度下达到不同的释放效果, 从而产生稳定的缓凝作用。同时, 由于水滑石材料本身的晶体效应作用, 在保证水泥浆凝结时间的同时又能保证水泥石抗压强度的发展, 这对进一步将水滑石材料应用在油气田固井中以及通过水滑石材料制备能适应于大温差固井的缓凝剂提供了一定的理论参考。

表 1 不同类型的水滑石对水泥力学性能的影响 (掺量以水泥质量为基准)

Table 1 Effect of different types of hydrotalcite on mechanical properties of cement (dosage is based on the mass of cement)

水泥类型	水滑石类型	养护温度/°C	掺量/%	抗压强度/MPa		
				1 d	3 d	7 d
G 级油井水泥 ^[13]	Ca/Al-ANMA-LDH	60	0	32.34	35.67	40.01
			0.8	31.24	35.27	40.09
G 级油井水泥 ^[10]	Ca/Al-LDH-W	60	0	26.88	30.06	32.01
			0.1	34.32	37.29	37.85
			0.4	30.89	32.04	27.56
			0.1	31.26	35.36	30.89
硫铝酸盐水泥 ^[14]	Mg/Al-LDH	20	0	2.887	4.799	9.750
			2	4.707	5.758	12.667
			2	4.014	5.074	11.561
			2	6.815	9.285	13.526
	Zn/Mg/Al-LDH		2	4.274	5.470	12.383

注: Ca/Al-ANMA-LDH, Ca/Al-LDH-W, Ca/Al-LDH-E 分别是阴离子型共聚物 Ca/Al-LDH、由水溶液制备的 Ca/Al-LDH、由乙醇溶液制备的 Ca/Al-LDH。

1 实验部分

1.1 材料、试剂及仪器

G 级油井水泥, 四川嘉华水泥有限公司; 降失水剂 (G33S), 河南卫辉化工有限公司; 分散剂 (SXY-2), 成都川峰化学工程有限责任公司; 六水合硝酸镁 [Mg(NO₃)₂·6H₂O, MN]、九水合硝酸铝 [Al(NO₃)₃·9H₂O, AN]、硼酸 (H₃BO₃)、乙二醇、氢氧化钠、无水碳酸钠, AR, 成都科龙化学品有限公司。

TYE-300 型压力试验机, 建议仪器机械有限公司; DX-2700B 型 X 射线衍射分析仪, 丹东方圆仪器有限公司; ZEISS EVO MA15 型扫描电子显微镜, 德国卡尔蔡司公司; Chandler804D10 型高温高压稠化仪、WQF-520FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器公司; SDTA85 型热重分析仪, 瑞士梅特勒托利多仪器有限公司。

1.2 镁铝水滑石前驱体的制备

采用共沉淀法^[15]制备镁铝水滑石前驱体 (Mg/Al-CO₃-LDH)。按照镁铝物质的量比为 3:1 称取 25.64 g 六水合硝酸镁以及 12.50 g 九水合硝酸

铝配成 200 mL 盐溶液; 再按照 NaOH 与 Na₂CO₃ 的物质的量比为 4:1 称取 8 g NaOH、5.32 g 无水 Na₂CO₃ 配成 200 mL 碱溶液。然后, 将两种溶液同时滴加到三口烧瓶中, 通过控制碱液的滴加速度 (30 滴/min) 使溶液的 pH 保持在 9~10 之间, 在 85 °C 下搅拌晶化 8 h。待溶液冷却后进行抽滤, 去离子水洗涤, 然后将滤饼放在冷冻干燥机中在 -50 °C 下干燥 48 h, 即得 Mg/Al-CO₃-LDH。

1.3 硼酸根插层水滑石的制备

通过离子交换法制备硼酸根插层水滑石, 其制备过程如图 1 所示^[16]。按照硼酸与 Mg/Al-CO₃-LDH 的质量比为 0.4:1 称取 6.4 g 硼酸溶于 300 mL 乙二醇中, 硼酸充分溶解后再加入 16 g Mg/Al-CO₃-LDH, 并通过硼酸的乙二醇饱和溶液调节溶液的 pH 分别为 3.5、4.0、4.5, 随后将 3 种溶液分别倒入三颈烧瓶中并在 150 °C 下晶化 5 h, 晶化结束后使溶液自然冷却, 再进行抽滤, 去离子水洗涤至溶液呈中性, 随后将抽滤后的滤饼在 -50 °C 下冷冻干燥 48 h, 所得粉体即为硼酸根插层水滑石 (Mg/Al-BA-LDH), 3 种 pH 下制得的 Mg/Al-BA-LDH 样品分别记为 M1、M2、M3。

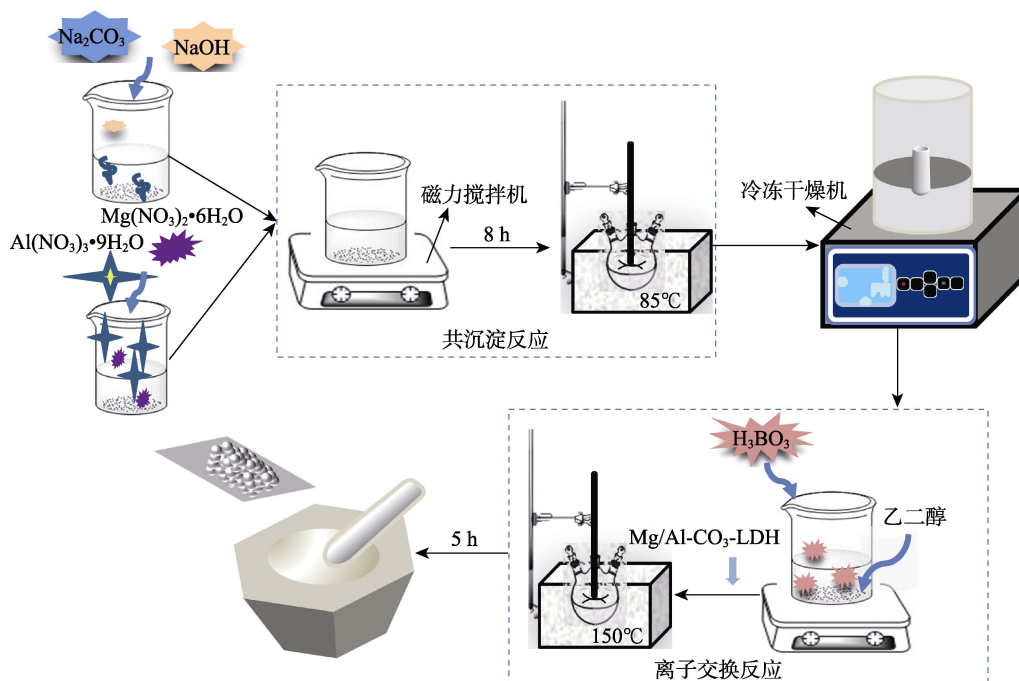


图 1 硼酸根插层水滑石制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of borate-intercalated hydrotalcite

1.4 水泥浆的制备及性能测试

根据 API RP 10B-2 规定的标准, 进行水泥浆体的制备^[17], 具体实验配方见表 2。

根据 GB/T 19139—2003 的相关规定, 将搅拌好的水泥浆, 一边搅拌一边倒入稠化浆杯中直至浆杯螺

纹部位, 使用高温高压稠化仪对水泥浆的稠化性能进行测试。抗压强度实验参照《油井水泥试验方法》(GB/T 19139—2012) 的要求进行, 将配制好的水泥浆倒入立方体模具 (50.8 mm×50.8 mm×50.8 mm) 中, 并放置在 90 °C 水浴锅内分别养护 1、3、7 d

后取出, 采用压力试验机进行测试, 测量 3 次后取平均值作为水泥石的抗压强度。

表 2 水泥浆样品的配方
Table 2 Formula of cement slurry samples

编号	水泥/g	降失水剂/g	分散剂/g	Mg/Al-BA-LDH/g (pH=4.5)	水/g
C0	600	6	3	0	264
B1	600	6	3	3	264
B2	600	6	3	6	264
B3	600	6	3	9	264
B4	600	6	3	12	264
B5	600	6	3	18	264

2 结果与讨论

2.1 Mg/Al-CO₃-LDH 以及 Mg/Al-BA-LDH 的表征

2.1.1 XRD 分析

对合成的 Mg/Al-CO₃-LDH 以及 Mg/Al-BA-LDH 进行 XRD 分析, 结果如图 2 所示。其中, 图 2a、b、c 分别对应样品 M1、M2、M3。Mg/Al-CO₃-LDH 以及 Mg/Al-BA-LDH 的晶格参数见表 3。

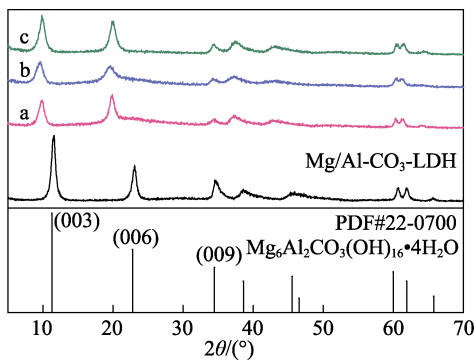


图 2 Mg/Al-CO₃-LDH 以及不同 pH 下制得 Mg/Al-BA-LDH 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of Mg/Al-CO₃-LDH and Mg/Al-BA-LDH samples prepared at different pH

表 3 Mg/Al-BA-LDH 和 Mg/Al-CO₃-LDH 的晶格参数
Table 3 Lattice parameters of Mg/Al-BA-LDH and Mg/Al-CO₃-LDH

水滑石	$d_{(003)}/\text{nm}$	$d_{(006)}/\text{nm}$	$d_{(009)}/\text{nm}$	$2\theta_{(003)}/(^{\circ})$
Mg/Al-CO ₃ -LDH	0.78	0.38	0.26	11.32
pH=3.5	0.90	0.44	0.25	9.79
Mg/Al-BA-LDH	0.90	0.45	0.26	9.75
pH=4.5	0.92	0.45	0.26	9.54

由图 2 可知, 合成的水滑石与文献报道类似^[18], 具有典型水滑石的特征衍射峰, 衍射峰与镁铝水滑石的标准衍射卡片 PDF#22-0700 中所对应的衍射峰一致, 其峰型完整、尖锐, 结晶度较高。由布拉格

方程 ($2d\sin\theta=n\lambda$, $\lambda=0.154$ nm, 其中, d 为晶面间距, nm; θ 为入射线、反射线与反射晶面之间的夹角, °; λ 为波长, nm; n 为反射级数) 以及表 3 可知, 水滑石材料的(003)、(006)和(009)晶面衍射峰的 d 值成倍数关系, 这表明合成的 Mg/Al-CO₃-LDH 以及 Mg/Al-BA-LDH 具有良好的结晶层状结构。Mg/Al-CO₃-LDH 的(003)晶面所对应的衍射角为 11.32°, 反应层间距的(003)衍射峰所对应的 $d_{(003)}=0.78$ nm, 可知 Mg/Al-CO₃-LDH 的层间距为 0.78 nm。由图 2 可知, 不同 pH 下合成的 Mg/Al-BA-LDH 均具有水滑石的特征衍射峰, 但在 pH=4.5 下合成的插层水滑石的晶面衍射峰更加尖锐, 表明其结晶度最好。3 种 Mg/Al-BA-LDH 的晶面衍射峰与 Mg/Al-CO₃-LDH 相比均整体向小角度方向进行了移动, 样品 M1、M2、M3 的(003)晶面所对应的衍射角由 Mg/Al-CO₃-LDH 的 11.32° 分别变为 9.79°、9.75°、9.54°, 所对应的层间距分别为 0.90、0.90、0.92 nm, 层间距的变大表明硼酸根已成功进入水滑石层间。

2.1.2 FTIR 分析

图 3a 为 Mg/Al-CO₃-LDH 的 FTIR 图谱, 图 3b、c、d 分别为 M1、M2、M3 的 FTIR 图谱。

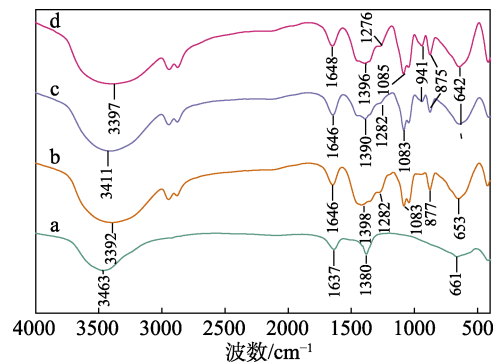


图 3 Mg/Al-CO₃-LDH 以及不同 pH 下制得的 Mg/Al-BA-LDH 样品的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of Mg/Al-CO₃-LDH and Mg/Al-BA-LDH samples prepared at different pH

由图 3 可以看出, Mg/Al-CO₃-LDH 在 3463 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于层间水和层板羟基的伸缩振动峰, 而 400~800 cm⁻¹ 内的峰是水滑石层板骨架的吸收峰。CO₃²⁻ 特征峰出现在 1380 cm⁻¹ 处, 1637 cm⁻¹ 处弱吸收峰是由于层间水分子的 H—O—H 弯曲振动所致^[19-20]。由 Mg/Al-BA-LDH 的 FTIR 谱图可以看出, 经离子交换法合成插层水滑石后, 在 400~800 cm⁻¹ 内的水滑石层板骨架的吸收峰依然存在, 在 875 cm⁻¹ 附近出现了属于 B—OH 的弯曲振动峰, 941 cm⁻¹ 处是 BO₄ 中 B—O 的对称伸缩振动峰, 1083 cm⁻¹ 附近为 BO₄ 中 B—O 反对称伸缩振动峰; 1282 cm⁻¹ 处为 BO₃ 中 B—O 的伸缩振动峰, 约 1390 cm⁻¹ 处是由硼氧配阴离子 [B(OH)₄⁻、B₃O₃(OH)₄⁻、B₄O₅(OH)₄⁻] 的骨架

振动引起。表明在 3 种不同 pH 下, 经过离子交换后各插层样品中的层间阴离子均存在 $B(OH)_4^-$ 、 $B_3O_3(OH)_4^-$ 、 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ [21]。图 3b 中 BO_3 的对称伸缩振动峰较弱, 表明在图 3b 中的 $B_3O_3(OH)_4^-$ 含量较

少, 而样品 M1、M2、M3 中均存在微弱的 CO_3^{2-} 吸收峰, 说明在 pH 为 3.5、4.0、4.5 下得到的插层水滑石层间还存在少量的 CO_3^{2-} 未交换完全, 其插层结构示意图如图 4 所示。

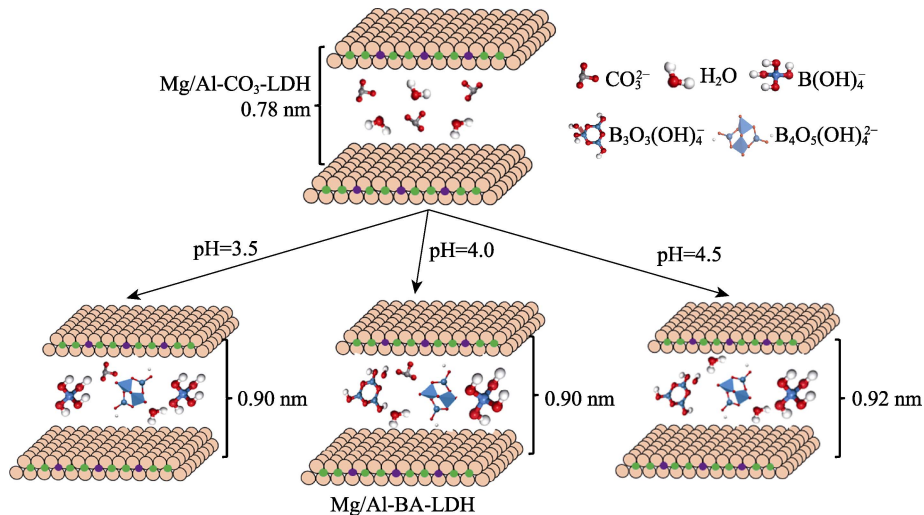


图 4 Mg/Al- CO_3 -LDH 以及 Mg/Al-BA-LDH 的插层结构示意图
Fig. 4 Intercalation structure diagram of Mg/Al- CO_3 -LDH and Mg/Al-BA-LDH

2.2 水泥浆稠化性能测试

为了评价 Mg/Al-BA-LDH 的缓凝性能, 将在 pH 4.5 下制备的样品 M3 加入水泥浆中, 进行稠化性能测试。Mg/Al-BA-LDH、Mg/Al- CO_3 -LDH 以及硼酸对水泥浆稠化性能影响结果见表 4。90 °C 下不同加量的 Mg/Al-BA-LDH 与稠化时间的关系 (a) 以及样品 C0 (b)、B3(c)、B4 (d)、H2 (e)、H3 (f) 的稠化曲线见图 5。

表 4 Mg/Al-BA-LDH 以及 Mg/Al- CO_3 -LDH 掺量 (以水泥质量为基准) 对水泥浆样品稠化性能影响

Table 4 Effect of Mg/Al-BA-LDH and Mg/Al- CO_3 -LDH dosage (based on the mass of cement) on thickening properties of cement slurry samples

编号	Mg/Al-BA-LDH 掺量/%	Mg/Al- CO_3 -LDH 掺量/%	H_3BO_3 掺量/%	温度 /°C	压力 /MPa	稠化时间 /min
C0	0	0	0	90	45	174
C1	—	0.5	—	90	45	137
C2	—	1.0	—	90	45	150
C3	—	2.0	—	90	45	158
C4	—	3.0	—	90	45	162
C5	—	5.0	—	90	45	173
H1	—	—	0.2	90	45	336
H2	—	—	0.3	90	45	400
H3	—	—	0.5	90	45	>555
H4	—	—	1.0	90	45	>580
H5	—	—	2.0	90	45	>600
B1	0.5	—	—	90	45	188
B2	1.0	—	—	90	45	224
B3	1.5	—	—	90	45	285
B4	2.0	—	—	90	45	308
B5	3.0	—	—	90	45	336

由表 4 可知, Mg/Al-BA-LDH 的掺量在 0.5%~3.0% 内均呈现出稳定的缓凝作用, 且随着 Mg/Al-BA-LDH 掺量的增加, 稠化时间出现增加的趋势; 由图 5a 可知, Mg/Al-BA-LDH 的掺量与稠化时间表现出良好的线性关系。由图 5c~d 可以看出, 加入 Mg/Al-BA-LDH 的水泥浆稠化曲线发展平稳, 无明显的曲线异常和水泥浆“包心”、“闪凝”等现象, 稠度曲线走势平稳且呈明显的直角稠化, 与纯水泥浆 (图 5b) 相比有较为明显的缓凝效果。

图 6 为不同温度下 Mg/Al-BA-LDH 加量为 3% 的水泥浆稠化时间对比图。从图 6 可以看出, 在 90~170 °C 的温度范围内, 随着温度的升高, 稠化时间依次递减。当温度为 150 °C 时, 稠化时间达到 254 min, 满足现场施工要求。而从表 4 可知, 当在水泥浆中单独加入 H_3BO_3 时, 其凝结时间与 H_3BO_3 的加量之间不存在线性关系, 且灵敏度较高, 易使水泥浆产生超缓凝现象。同时, 为了验证 Mg/Al- CO_3 -LDH 前驱体对水泥浆稠化时间是否具有影响, 将 Mg/Al- CO_3 -LDH 加入水泥浆中进行稠化实验 (见表 4)。由表 4 可知, 少量的 Mg/Al- CO_3 -LDH 由于其晶种效应对油井水泥具有微弱的促凝作用, 但随着 Mg/Al- CO_3 -LDH 加量的增加, 稠化时间和纯水泥浆的凝结时间基本一致, 不具备缓凝效果。综上所述, 与单独使用 Mg/Al- CO_3 -LDH 以及 H_3BO_3 的样品相比, 掺入 Mg/Al-BA-LDH 的水泥浆稠化时间线性可调, 而且能够在高温下延长水泥浆的凝结时间、改善水泥浆体系的性能。

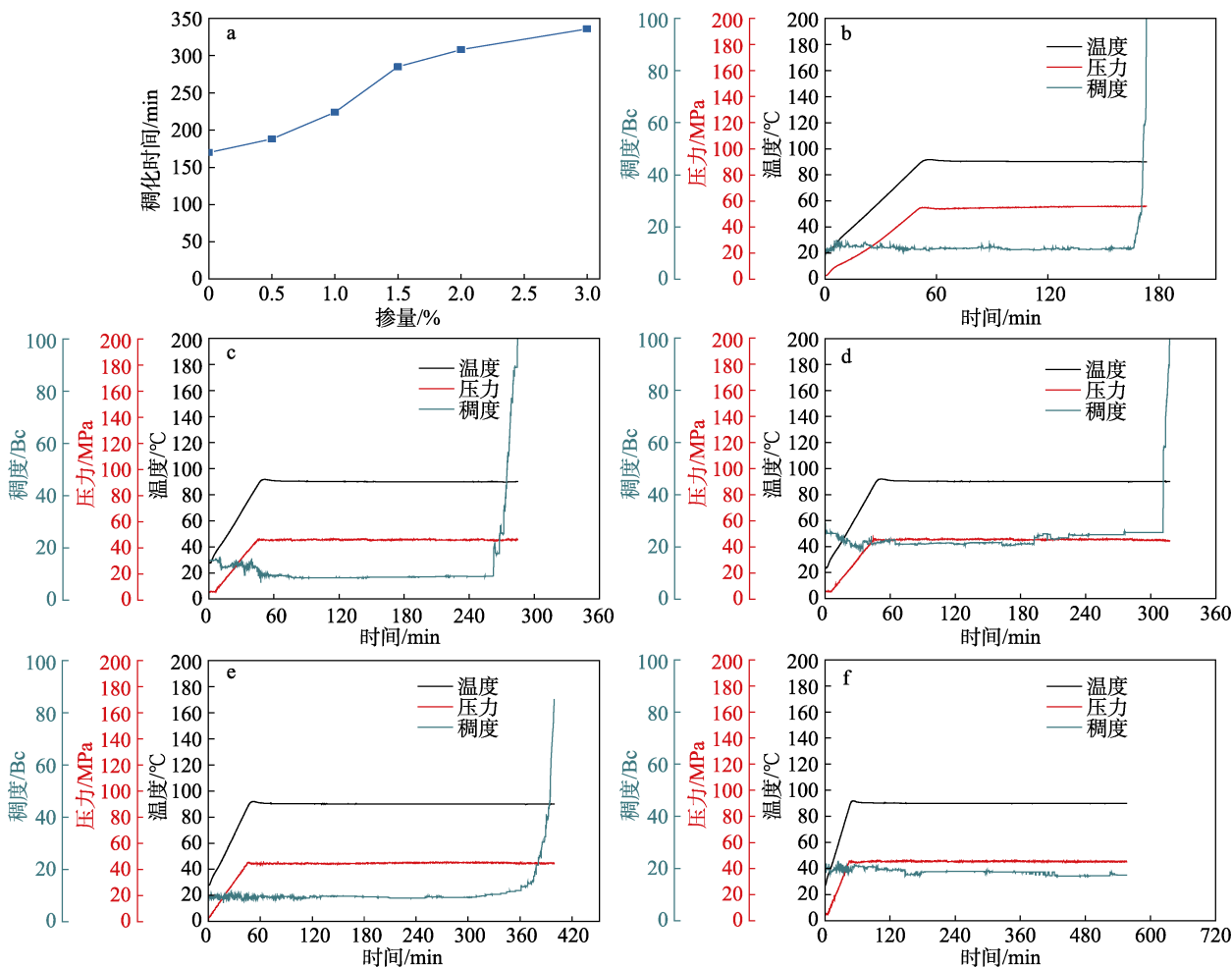


图 5 90 °C 下不同加量 Mg/Al-BA-LDH 与稠化时间的关系 (a) 以及样品 C0 (b)、B3 (c)、B4 (d)、H2 (e) 和 H3 (f) 的稠化曲线

Fig. 5 Relationship between different dosage of Mg/Al-BA-LDH and thickening time at 90 °C (a) and thickening curves of samples C0 (b), B3 (c), B4 (d), H2 (e) and H3 (f)

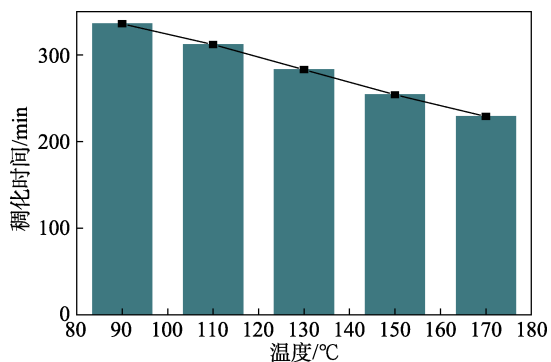


图 6 不同温度下 Mg/Al-BA-LDH 加量 3% 时水泥浆的稠化时间

Fig. 6 Thickening time of cement slurry with 3.0% Mg/Al-BA-LDH dosage at different temperatures

2.3 水泥石抗压强度及其大温差下强度发展测试

为了评估 3% 掺量的 Mg/Al-BA-LDH 对油井水泥力学性能的影响, 测定了 B5 样品在不同顶底温差下的水泥石抗压强度, 结果如表 5 所示。由表 5 可知, 含有 Mg/Al-BA-LDH 的水泥浆在高于 110 °C 的井底温度下养护 24 h 后水泥石的抗压强度均大于

25 MPa。随着养护温度的升高以及养护时间的延长, 水泥水化速度加快, 直至水滑石颗粒对水化的促进作用占据主导地位, 水化反应生成更多的水化硅酸钙凝胶 (C-S-H) [13]。当水泥浆在到达井底后返回至需要固井的目标井段, 此时的温度称为返高温。由表 5 可知, 在不同顶部返高温下养护后, 水泥石也表现出良好的抗压强度, 在井底温度 110 °C 养护后, 返高温 90 和 60 °C 下 12 h 抗压强度分别达 4.5 和 2.6 MPa。

不同水泥配方在 90 °C、常压条件下养护的抗压强度实验结果如图 7 所示。由图 7 可知, B1、B2、B4 样品的水泥石 1、3、7 d 抗压强度均高于纯水泥 (C0), 含 Mg/Al-BA-LDH 的水泥石 24 h 低温强度大于 14 MPa。当 Mg/Al-BA-LDH 的掺量为 0.5% 时, 其 1、3 d 抗压强度与纯水泥相比分别提高了 11.57%、32.7%, 其 7 d 强度可达 33.97 MPa, 与纯水泥相比提高了 18.1%。另外, 单独掺入 H₃BO₃ 的水泥石样品抗压强度随着掺量的增加逐渐降低。当 H₃BO₃ 掺

量为 1% 时, 其 1 d 强度完全丧失, 7 d 强度为 16.86 MPa, 不满足施工要求; 与单独使用 H_3BO_3 的样品相比, Mg/Al-BA-LDH 由于其晶种效应能明显提高

水泥石的抗压强度, 在掺量均为 0.5% 的条件下, 样品 B1 与样品 H3 相比, 其 1、3、7 d 的水泥石抗压强度分别提高了 37.86%、75.10%、94.33%。

表 5 Mg/Al-BA-LDH 对不同顶底温差下水泥石样品强度的影响

Table 5 Effect of Mg/Al-BA-LDH on the strength of cement stone samples under different temperature between top and bottom

编号	井底温度/°C	24 h 后抗压强度/MPa	不同温差下养护不同时间后水泥石抗压强度/MPa							
			返高温 90 °C				返高温 60 °C			
			12 h	24 h	48 h	72 h	12 h	24 h	48 h	72 h
B5	110	26.45	4.5	18.08	21.89	22.26	2.6	17.12	19.7	20.82
B5	130	26.72	0	12.84	16.72	20.46	0	10.76	15.2	20.12
B5	150	27.23	0	10.16	14.64	17.94	0	9.62	12.78	16.32
B5	170	28.52	0	7.3	12.71	16.97	0	5.60	9.86	14.32

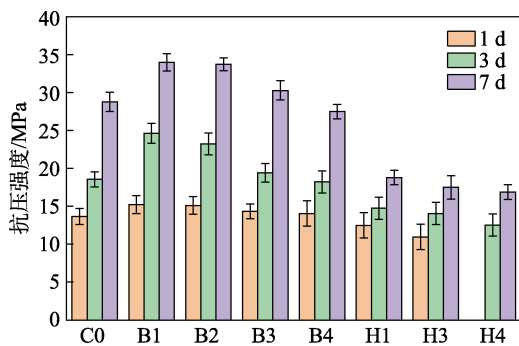


图 7 90 °C 下不同配方的水泥石样品的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength of cement stone samples with different formulas at 90 °C

这是由于少量的水滑石颗粒填充在水泥孔隙之间致使结构更加致密, 并且水滑石的晶体效应能够促进油井水泥的水化, 导致水泥石的强度发展更好^[16]。但随着 Mg/Al-BA-LDH 掺量的增加, 水泥石的抗压强度呈降低趋势, 但其 7 d 强度均满足固井施工要求。以上现象说明, 含有 Mg/Al-BA-LDH 的水泥浆体系具有良好的大温差适应性能, 并在一定程度上能克服大温差条件下造成的顶部“超缓凝”现象, 水滑石的晶体效应能够与 H_3BO_3 的缓凝作用产生协同作用, 在保证水泥浆稠化时间的同时促进水泥石抗压强度的发展^[10]。

2.4 水化产物的 XRD 分析

为了进一步分析 Mg/Al-BA-LDH 的作用机理, 将不同配方的水泥浆在 90 °C 下养护 3 d 后的水泥石进行 XRD 分析, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, 两组样品的固化产物主要为 C_3S 、 C_2S 、 $Ca(OH)_2$, 且没有发生晶体结构的改变, 只是样品的峰值有所不同^[22]。与对照组 C0 相比, 掺入 Mg/Al-BA-LDH 的水泥石的水化产物中 $Ca(OH)_2$ 物相的峰值更高, 说明掺入 Mg/Al-BA-LDH 的水泥石在水化后期并没有抑制 $Ca(OH)_2$ 的析出, 这与抗压强度所得出的结论

一致。综上可知, 在油井水泥中加入 Mg/Al-BA-LDH 后, 高效的离子交换反应使得其对油井水泥迅速产生缓凝效应; 而在水化后期, 水滑石材料本身的晶体效应以及填充效应将发挥主要的作用, 在油井水泥的水化过程中占据主导地位而促进水化^[13]。

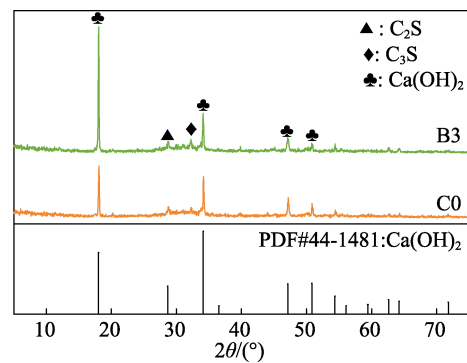


图 8 不同配方的水泥石样品水化 3 d 后的 XRD 谱图

Fig. 8 XRD patterns of cement stone samples with different formulas for hydration 3 d

2.5 水泥水化产物的 TG 分析

对不同配方在 90 °C 下养护 3 d 的水泥石样品进行 TG-DTG 分析, 结果如图 9 所示。

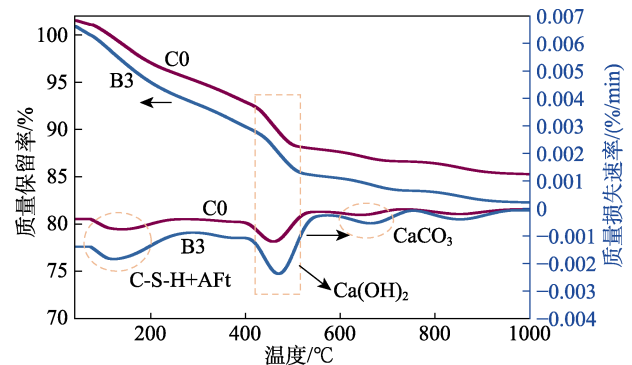


图 9 不同配方的水泥石样品水化 3 d 后的 TG-DTG 曲线

Fig. 9 TG-DTG curves of cement stone samples with different formulas for hydration 3 d

由图 9 可知, DTG 曲线上有 3 个主要的分解峰, 分别位于 30~200 °C、400~600 °C 以及 600~700 °C。第 1 个峰对应于 C-S-H 凝胶、钙矾石 (AFt) 的连续分解; 第 2 个峰是 Ca(OH)₂ 晶体的热分解^[23], 样品 C0、B3 在此阶段失重率分别为 5.25%、5.37%; 第 3 个分解峰对应于 C-S-H 凝胶和 Ca(OH)₂ 炭化形成的 CaCO₃ 的分解, 样品 C0、B3 在此阶段的失重率分别为 1.23%、1.43%。故与纯水泥相比, 掺入 1.5% 硼酸根插层水滑石的水泥水化产物中的 Ca(OH)₂、CaCO₃ 含量增多, 水化进程更快。这说明在水化后期, 水滑石颗粒的晶体效应将占据主导作用促进水化, 这与 XRD 测试分析所得出的结论一致。

2.6 SEM 分析

将不同配方的水泥石进行微观形貌与 EDS 能谱分析, 结果如图 10 所示。从图 10d 以及 EDS 能谱

分析可知, Mg/Al-BA-LDH 镶嵌于水泥石孔隙之间, 与水泥基体紧密黏结, 样品 B3 与纯水泥样品 (C0) 相比, B3 的微观结构更加紧密。由 SEM 分析可知, 纯水泥样品的毛细管孔隙更多, 这是其抗压强度明显低于掺入 Mg/Al-BA-LDH 水泥石强度的一个原因^[24]。由图 10b、c 可以看出, 空白组水泥石的微观形貌主要是大量的 C-S-H 凝胶以及少量的 Ca(OH)₂; 而样品 B3 的微观形貌为六方片状的 Ca(OH)₂ 以及大量的针状 AFt 等。与空白组相比, 试样 B3 中片状 Ca(OH)₂ 的含量更高, 说明 Mg/Al-BA-LDH 的加入促进了 Ca(OH)₂ 的结晶以及 AFt 等水化产物的形成。通过 EDS 能谱可知, 加入 Mg/Al-BA-LDH 前后 Ca²⁺ 的质量分数分别为 58.46% 和 63.85%, 也佐证了 Mg/Al-BA-LDH 的晶体效应能促进 Ca(OH)₂ 的结晶, 与 XRD 结果相吻合。

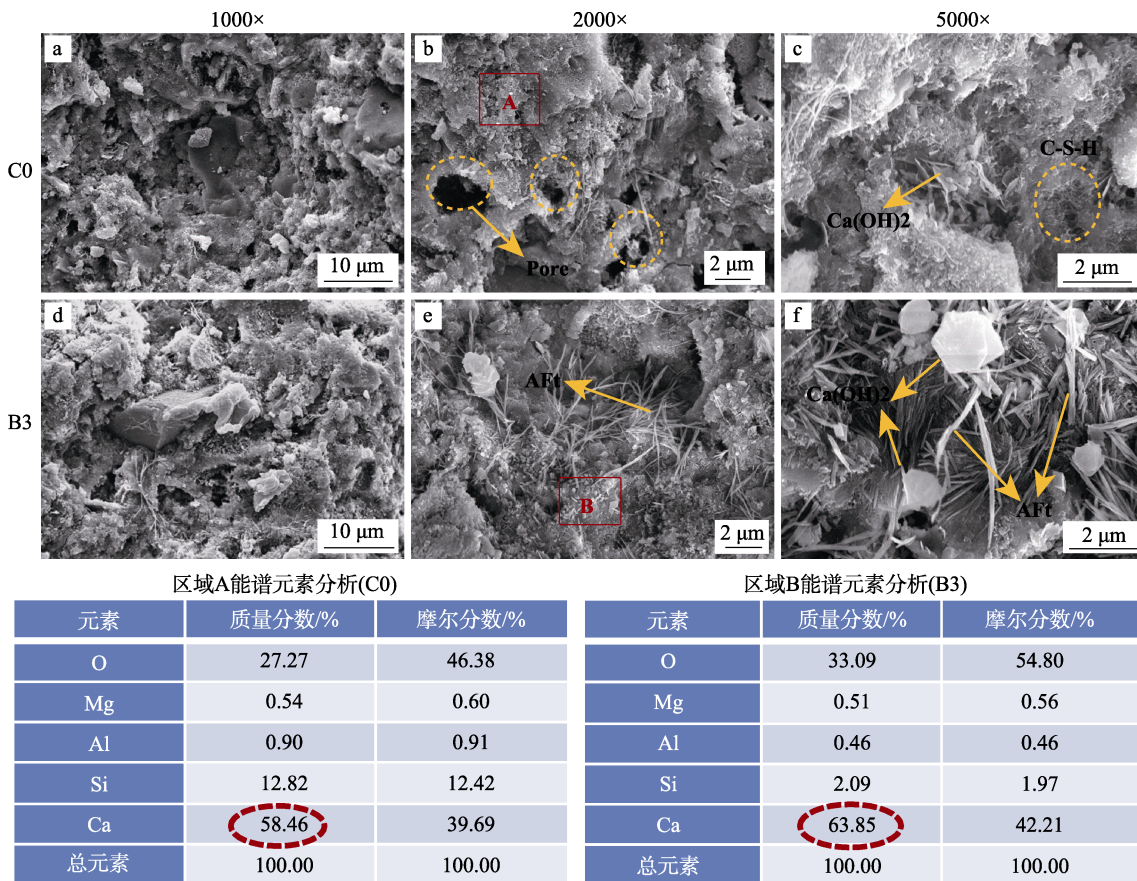


图 10 C0 以及 B3 水泥石样品的微观形貌与 EDS 谱图
Fig. 10 Micromorphology and EDS spectra of C0 and B3 cement stone samples

3 结论

针对目前油井水泥用缓凝剂的研究现状以及存在的问题, 从一种具有较大应用潜力的无机超分子材料水滑石 (LDHs) 入手, 结合缓凝剂中的硼酸, 合成了插层水滑石, 并将其应用于油井水泥中。主要得出如下结论:

- (1) 通过离子交换法, 成功合成出硼酸根插层水滑石 (Mg/Al-BA-LDH), 在 pH=4.5 下合成的 Mg/Al-BA-LDH 的层间距为 0.92 nm。
- (2) 含有 Mg/Al-BA-LDH 的水泥浆在 90~170 °C 内具有良好的缓凝效果, 稠化时间线性可调, 稠化曲线平稳且呈直角稠化, 过渡时间短。
- (3) Mg/Al-BA-LDH 能提高水泥石抗压强度,

在不同大温差条件下,其顶部水泥石强度发展良好;在 90 °C下, Mg/Al-BA-LDH 的掺量为 0.5%时,其 3 d 强度可达到 24 MPa,与纯水泥相比提高了 32.7%,与同等加量的 H₃BO₃ 相比,抗压强度提高了 75.1%。

(4) 与单独使用 Mg/Al-CO₃-LDH 和 H₃BO₃ 的样品相比, Mg/Al-BA-LDH 既具备缓凝效应,又由于水滑石材料本身的晶体效应,水滑石将在水化后期占主导作用,加速水泥的水化,从而保证水泥石抗压强度的发展。

(5) 为利用缓凝剂与超分子层状材料合成具有缓释功能的复合材料提供了一种新的思路。此类复合材料未来的潜在应用则是通过规划控制插层材料的释放,由此来控制其对水泥浆的水化作用,这将在以后的论文中进行报道。

参考文献:

- [1] DUAN Y X (段云星), CHEN W X (陈文祥), WU S C (吴少诚), *et al.* Research on cement retarder for high temperature oil well in China[J]. West-China Exploration Engineering (西部探矿工程), 2016, 28(6): 17-18.
- [2] CHEN Y (陈阳). Analysis and treatment of common problems in cementing construction[J]. Chemical Management (化工管理), 2018, 19(21): 25-26.
- [3] ZHANG R (张瑞), HUO J H (霍锦华), CHEN D J (陈大钧), *et al.* Synthesis and performance evaluation of HJH-1 type high temperature cement retarder for oil wells[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(9): 1062-1066.
- [4] GUO J, XIA X, LIU S, *et al.* A high temperature retarder HTR-300L applied in long cementing interval[J]. Petroleum Exploration and Development, 2013, 40(5): 656-660.
- [5] WANG H X (王慧贤), CAI S J (才世杰), ZHANG G F (张广峰), *et al.* Study on performance and action mechanism of GH-9 oil well cement retarder[J]. New Building Materials (新型建筑材料), 2017, 44(7): 6-10.
- [6] AN S X (安生霞), XIAO X Y (肖学英), LI Y (李颖), *et al.* Effect of boric acid on mechanical properties of magnesium sulfide cement[J]. Journal of Salt Lake Research (盐湖研究), 2017, 25(4): 72-78.
- [7] AN C (安策). Application of boric acid in oil well cement[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液), 1989, 6(4): 76-80.
- [8] PENG Z, CHEN C, FEN Q. Synthesis and characterization of a quaternary copolymer retarder for cementing in a long sealing section with large temperature difference[J]. Royal Society of Chemistry, 2020, 44(9): 3771-3776.
- [9] LU Y (卢娅), LI M (李明), GUO Z H (郭子涵). Overview of the research status of polymer retarder for oil well cement[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2016, 44(2): 23-27.
- [10] CAO L, GUO J, TIAN J, *et al.* Preparation of Ca/Al-layered double hydroxide and the influence of their structure on early strength of cement[J]. Construction and Building Materials, 2018, 184: 203-214.
- [11] YANG Z, POLDER R, MOJ J M C, *et al.* The effect of two types of modified Mg-Al hydrotalcites on reinforcement corrosion in cement mortar[J]. Cement and Concrete Research, 2017, 100: 186-202.
- [12] ZHANG J (张健), PENG Z G (彭志刚), HUANG R G (黄仁果). Synthesis and performance evaluation of a large temperature difference temperature and salt tolerance retarder[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(7): 1240-1247.
- [13] CAO L, GUO J, TIAN J, *et al.* Synthesis, characterization and working mechanism of a novel sustained-release-type fluid loss additive for seawater cement slurry[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 524: 434-444.
- [14] LI H Y (李海艳), LIU X X (刘小星), SI H Y (司鹤洋), *et al.* Effect of nanometer hydrotalcite on hydration and hardening law of sulphoaluminate cement clinker[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 2018, 46(7): 887-894.
- [15] LYU L (吕亮), WU G Q (吾国强), DUAN X (段雪), *et al.* Preparation, characterization and application of hydrotalcite in transesterification reaction[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 2001, 18(1): 9-12.
- [16] XING Y (邢颖), LI D Q (李殿卿), REN L L (任玲玲), *et al.* Assembly, structure and properties of supramolecular salicylic acid root intercalated hydrotalcite[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2003, 25(2): 267-272.
- [17] American Petroleum Institute. Recommended practice for testing well cements: API RP 10B-2[S]. US: American Petroleum Institute, 2013: 111-113.
- [18] KAMEDA T, TAKEUCHI H, YOSHIOKA T. Hybrid inorganic/organic composites of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate prepared by co-precipitation[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(4): 840-845.
- [19] ZHANG Y D (张亦达). Study on clean synthesis and application of calcium-aluminum lamellar bimetallic compound hydroxide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2019.
- [20] RONG D Q (容道清), LIN S X (林升炫), LI P (李坡), *et al.* Study on controllable preparation and adsorption properties of Mg-Al hydrotalcitenanosheets[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2015, 32(A1): 141-145.
- [21] LI S F (李素锋), LI D Q (李殿卿), YANG L (杨兰), *et al.* Control of interlayer composition and orientation structure of boric acid root intercalated hydrotalcite[J]. Acta Chimica Sinica (化学学报), 2004, 17(13): 1205-1210.
- [22] LI S, ZHANG T, XIAO M, *et al.* Intercalation of aceclofenac/sulfobutylether- β -cyclodextrin complex into layered double hydroxides through swelling/restoration reaction and its controlled-release properties[J]. Journal of Nanomaterials, 2014, 2014(1): 1-7.
- [23] HU Y, LI W, MA S, *et al.* Influence of borax and citric acid on the hydration of calcium sulfoaluminate cement[J]. Chemical Papers, 2017, 71(10): 1909-1919.
- [24] ACHARYA H, SRIVASTAVA S K, BHOWMICK A K. Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: Structural characterization and properties[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(13): 2807-2816.